EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN ÜBER BRAUNSCHE ZERSTÄUBUNGSGITTER

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

MATHEMATISCHEN
UND NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT

DER

KAISER-WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT VON

ARNOLD UNGERER
AUS LAMPERTHEIM I. E.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

LEIPZIG
JOHANN AMBROSIUS BARTH
1914

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT GEWIDMET

Inhalt.

I. Einleitung 7
II. Vorversuche 9
III. Messung der Phasenverschiebung bei Zerstäubungsgittern . . . 12
IV. Oxydation und Reduktion von Präparaten 16
V. Behandlung mit Flußsäure 19
VI. Zusammenstellung der Resultate 22

I. Einleitung.

1. Kundt[1]) hatte im Jahre 1886 an Metallspiegeln, die durch Kathodenzerstäubung gewonnen wurden, eine Erscheinung beobachtet, die er als Doppelbrechung beschrieb und für welche er keine befriedigende Erklärung fand. Eine solche hat Prof. Braun[2]) gegeben, indem er die von Kundt beobachtete Erscheinung als optisches Analogon zu dem Hertzschen Gitterversuch auffaßte. Man braucht nur anzunehmen, „daß die radial orientierten Metallteilchen, obschon sie nach Kundts Versuchen unter dem Mikroskop wie eine homogene Schicht erscheinen, sich dennoch wie Hertzsche Gitter verhalten."

Nach dieser Auffassung mußte man erwarten, daß ohne Gegenwart des Analysators das Präparat im polarisierten Licht dunkler oder heller erscheint, je nachdem der elektrische Vektor radial oder tangential gerichtet ist.

Bei den vorhandenen nach Kundts Methode hergestellten Präparaten gelang es aber Prof. Braun nicht, zu einem positiven Ergebnis zu kommen. Übrigens war an diesen Präparaten auch die Kundtsche Erscheinung nicht mehr sicher nachweisbar. Einige weitere Versuche mit neu hergestellten Präparaten, sowie mit Spiegeln, wie man sie durch Zerstäubung von galvanisch im Vakuum glühend gemachten Palladiumdrähten erhält, führten nicht zum Ziel.

2. Dagegen fand Prof. Braun die von ihm gesuchte Erscheinung an Metallbeschlägen, wie man sie erhält, wenn man einen feinen Draht durch kräftige Kondensatorentladung zerstäubt. Solche Präparate zeigen das folgende Bild[3]):

---

1) A. Kundt, Wied. Ann. **27.** p. 59. 1886.
2) F. Braun, Ann. d. Phys. **16.** p. 1. 1905.
3) F. Braun, Ann. d. Phys. **16.** p. 7. 1905.

„In der Achse, wo der Draht auflag, einen hellen Strich; das Glas scheint dort Veränderungen erlitten zu haben; rechts und links davon ein schmales Metallband; von diesem gehen, senkrecht zum Draht, feine, aber noch durchsichtige, sich allmählich verjüngende Metallstreifen (also in der Form sehr spitzer gleichschenkeliger Dreiecke) aus; endlich darüber hinaus sehr dünne, breite Metallstaubbeschläge."

Prof. Braun fand nun, daß verschiedene Partien die gesuchte „Gitterwirkung" in hohem Maße zeigen, so vor allem bei Platinzerstäubungen. Beobachtet man im durchgehenden polarisierten Licht, so erscheinen die Streifen des Präparates hell, wenn der elektrische Vektor senkrecht dazu liegt, und dunkel, wenn er parallel zu ihnen ist. Wie groß die Helligkeitsunterschiede sind, zeigen die von Prof. Braun der Arbeit beigelegten Photographien.[1]) Die Gitterstriche verlaufen also senkrecht zur Achse des Präparates. Die Struktur ist submikroskopisch, denn auch mit den stärksten Vergrößerungen erscheint das Präparat homogen.

Prof. Braun hat die Gitterwirkung auch im reflektierten Licht nachgewiesen, indem er zeigte, daß die Schwingungen parallel zu den Stäbchen stärker reflektiert werden, als die senkrecht dazu liegenden. Schließlich hat Prof. Braun gezeigt, daß die parallel und senkrecht zu den Streifen durchgehenden Komponenten eine Phasenverschiebung aufweisen, was ebenfalls mit der Annahme einer submikroskopischen Gitterstruktur in Einklang steht.[2])

3. Wenn auch durch die Versuche von Prof. Braun[3]) mit großer Wahrscheinlichkeit nachgewiesen ist, daß es sich jedenfalls in der Hauptsache um Gitterstruktur handelt, so schien es ihm doch wünschenswert, die Erscheinungen weiter zu verfolgen und eventuell neue Stützen für seine Auffassung zu erhalten.

---

1) F. Braun, Ann. d. Phys. **16.** Taf. I. 1905.

2) J. Koenigsberger (Phys. Zeitschr. **12.** p. 637. 1911) wies nach, daß submikroskopische Gitter tatsächlich Polarisation des Lichtes hervorrufen. Er benutzte Schnitte durch den blauen Teil von Lippmannschen Farbenphotographien. Durch Neigung der Schnittebene gegen die Oberfläche erhielt er Gitter von beliebigen Gitterkonstanten. Bei Benutzung von rotgelbem Licht zeigten die feinsten, nicht mehr auflösbaren Gitter deutliche Gitterwirkung.

3) Vgl. außer Ann. d. Phys. **16.** p. 1 auch p. 238.

4. Im Folgenden sollen einige in dieser Richtung unternommene Versuche beschrieben werden, die ich auf Vorschlag von Prof. Braun angestellt habe. Das Resultat will ich gleich hier anführen: die unten beschriebenen Versuche lassen *keine andere Erklärung* zu, als daß es sich bei den Zerstäubungen um submikroskopische Gitterstruktur handelt.

II. Vorversuche.

5. Es galt zunächst, die Bedingungen ausfindig zu machen, unter denen die Präparate die „Gitterwirkung", wie sie Prof. Braun (l. c.) beschrieben hat, am deutlichsten zeigen.

Als *Glasunterlagen* verwandte ich in allen Fällen abgewaschene photographische Platten, die sich als frei von Doppelbrechung erwiesen. Daraus wurden rechteckige Stücke von $6 \times 2^1/_2$ cm geschnitten. Spiegelglas erwies sich als unbrauchbar, wie ich vermute, weil es etwas hygroskopisch ist. Jedenfalls hafteten die feinen Metallbeschläge nicht gut darauf. Die Gläschen wurden durch Kochen in Chromsäurelösung gereinigt, gewaschen und sorgfältig getrocknet. Die Drähte wurden der Länge nach glatt darüber gespannt, um die vorher mit der Feile gebrochene Kante herumgebogen und ihre Enden auf der Rückseite der Platte mit Siegellack befestigt. Im übrigen war die Herstellungsart dieselbe, wie sie Prof. Braun angibt (Ann. d. Phys. **16**. p. 1 § 6).

6. Für die *optische Beobachtung* stand mir ein Zeisssches Mikroskopstativ M_{III} mit großem Kreuztisch zur Verfügung. Verwandt wurde in allen Fällen paralleles Licht bei 50 bis 90facher Vergrößerung. Dies ist vor allem dann nötig, wenn es sich darum handelt, fein differenzierte Helligkeitsunterschiede zu bemerken. Als Lichtquelle diente eine Liliputbogenlampe mit vorgesetzter Mattglasscheibe. Mittels Objektmarkierer konnte ich die besten Stellen der Präparate mit kleinen Kreisen umgeben. Je nach der späteren Verwendung wurden sie dann offen oder unter Deckglas aufbewahrt.

7. Ich untersuchte *verschiedene Metalle*, so Silber, Kupfer, Gold, Platin, Platin–Iridium, Eisen, Nickel, Aluminium und Wolfram.

8. Die *Versuchsbedingungen* wurden einzeln variiert, und zwar zunächst die geeignetste *Drahtdicke* ausgesucht. Ich

verwandte Haardrähte von Heraeus und Hartmann & Braun in Dicke von 0,08, 0,06, 0,04, 0,03, 0,02 mm.

Zur Zerstäubung diente eine *Batterie großer Leydener Flaschen,* die von einer Töplerschen Elektrisiermaschine mit 20 rotierenden Scheiben aufgeladen wurde. Es standen mir so Kapazitäten zwischen 10000 cm und 60000 cm beliebig zur Verfügung. Durch eine mikrometrisch verstellbare Funkenstrecke konnte außerdem die Entladungsenergie in weiten Grenzen variiert werden.

Mit Rücksicht auf die verschiedene „Abreißfähigkeit" untersuchte ich den Einfluß verschiedenen *Elektrodenmaterials* auf die Güte der Zerstäubungen. Magnesium, Zink, Kupfer, Messing erwiesen sich als gleichwertig. Nur bei Verwendung von Quecksilberelektroden waren die Präparate sichtlich schlechter. Bei allen späteren Versuchen bestand die Funkenstrecke aus zwei 8 mm dicken, vorn ebenen Magnesiumzylindern.

In den Entladungskreis konnte *Ohmscher Widerstand* zur Dämpfung eingeschaltet werden. Ich benutzte für diesen Versuch ein mit gesättigter Kupfersulfatlösung gefülltes Glasrohr von 1 cm Durchmesser, in welchem sich zwei verschiebbare Plattenelektroden befanden. Man beobachtet, daß eine geringe Dämpfung (1—2 cm der Flüssigkeitssäule) das Aussehen der Präparate nicht verändert, dagegen werden sie dünner und weniger brauchbar, wenn man größeren Widerstand einschaltet.

Die *Entladungsdauer* konnte durch Einfügen von Selbstinduktion in den Entladungskreis geändert werden. Von einer großen Spule (Querschnitt 30×40 cm) mit 50 Windungen 2 mm dicken Kupferdrahtes konnten beliebig viel Windungen eingeschaltet werden. Die gesamte Selbstinduktion betrug etwa $4{,}5 \cdot 10^5$ cm. Wenige Windungen der Spule erwiesen sich als unwesentlich für das Aussehen der Präparate. Dagegen verschwanden die feinen Streifen mehr und mehr, je mehr Selbstinduktion der Kreis enthielt. Schließlich erhielt ich nur noch glatte Metallspiegel ohne besondere optische Eigenschaften.

Um den *Einfluß des Luftdruckes* zu untersuchen, ließ ich die Zerstäubung in einem Glasrohr vor sich gehen, das auf beliebigen Druck evakuiert werden konnte. Ich hoffte dabei, im Vakuum gleichmäßigere Präparate zu erhalten. Zunächst zeigte sich, daß bis zu etwa 150 mm Druck das Aussehen der

Präparate dasselbe war, wie unter gewöhnlichem Luftdruck. Bei höherem Vakuum war es nicht mehr möglich, alle Metalle zu zerstäuben. Die Präparate wurden dann zwar gleichmäßiger, aber dafür dünner, so daß die wesentlichen Erscheinungen undeutlich wurden.

Daher habe ich die Drähte später immer *offen* unter normalem Luftdruck zerstäubt.

Bedeckt man den Draht vor dem Zerstäuben mit einer zweiten Glasplatte, so bekommt man sehr schön gefärbte,

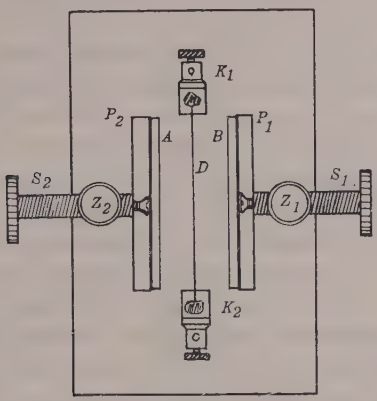

Fig. 1.

zackige Metallstreifen, bei denen die Gitterwirkung manchmal sehr ausgeprägt ist. Leider werden meist durch den hohen Gasdruck, der im Momente der Entladung entsteht, beide Platten zerstört. Es ist dann günstig, wenn man ein Glas von 2—$2^1/_2$ mm Dicke als Unterlage und ein dünneres zum Bedecken nimmt. Dann bleibt oft wenigstens eines von beiden erhalten.

Die Platten wurden weniger zerstört, wenn ich den Draht nicht direkt darauf spannte, sondern in geringer Entfernung frei zwischen denselben. Dazu diente der in Fig. 1 im Grundriß gezeichnete Apparat.

Auf einem Grundbrett aus isolierendem Material stehen 4,5 cm weit auseinander die beiden Messingstützen K_1 und K_2, je 3 cm hoch, oben eben geschliffen und seitlich mit Klemmen versehen. Zwischen ihnen wurde der Draht D frei gespannt und seine Enden auf der Oberseite der Stützen mit etwas

Siegellack festgeklebt. P_1 und P_2 sind zwei Hartgummiplatten, an deren Innenseiten die beiden Glasplatten A und B mit Klebwachs befestigt wurden. Durch Drehen der Schrauben S_1 und S_2 konnte man die Platten parallel zueinander beliebig nahe an den Draht heranschieben. Im allgemeinen standen sie $^1/_2$ mm von demselben entfernt. Der Gasdruck genügte dann nicht mehr, sie zu zertrümmern.

9. Das Resultat dieser Versuche ist danach folgendes:

a) Am günstigsten ist es, wenn man die Drähte auf einer Glasplatte offen anbringt, wie es der ursprünglichen Anordnung von Prof. Braun entspricht, und sie dann frei zerstäubt.

b) Die verschiedenen Metalle brauchen entsprechend ihren verschiedenen Siedepunkten verschiedene Entladungsenergie.

c) Die besten Präparate liefert 0,04 mm dicker Platindraht bei einer Kapazität von 50000 cm und 7—10 mm Funkenlänge. Etwa gleichwertig sind unter denselben Bedingungen hergestellte Präparate aus Eisen und Nickel.

d) Für Silber, Kupfer und Gold sind folgende Maße die günstigsten: Drahtdicke 0,04 mm, Kapazität 20000 cm, Funkenlänge 6—8 mm. Aber die Gitterwirkung ist bei diesen Metallen auch dann noch weit geringer, als bei den oben erwähnten. Ich will gleich hier bemerken, daß unter gewissen Verhältnissen bei diesen Metallen andere Erscheinungen auftreten, die einer besonderen Untersuchung vorbehalten bleiben sollen.

e) Bei verhältnismäßig geringer Entladungsenergie, nämlich 10000 cm Kapazität und 5 mm Funkenlänge, liefert Aluminiumdraht von 0,04 mm Dicke ganz brauchbare Resultate.

f) Für Wolfram war selbst die größte zur Verfügung stehende Entladungsenergie nicht ausreichend, um brauchbare Präparate zu erzielen.

Die weiter unten beschriebenen Hauptversuche wurden nur mit den besten Platin-, Eisen- und Nickel- (in einigen Fällen auch Kupfer-) Präparaten ausgeführt.

III. Messung der Phasendifferenz bei Zerstäubungsgittern.

10. Die oben beschriebenen Zerstäubungsgitter zeigen zwischen gekreuzten Nikols starke Aufhellung des Gesichtsfeldes, welche hauptsächlich dadurch zustande kommt, daß eine Komponente des auffallenden Lichtes stärker durchgelassen

wird als die andere, was auf eine Drehung der Polarisationsebene hinauskommt, die bis zu 36° betragen kann. Außerdem ist, wie schon Prof. Braun zeigte, eine nicht unbeträchtliche Phasenverschiebung der beiden in der Richtung der Streifen und senkrecht dazu liegenden Komponenten vorhanden. Prof. Braun fand, daß dieselbe erst deutlich in Erscheinung tritt, wenn man ein Gipsblättchen Rot I. Ordnung in den Strahlengang bringt. Bei 45° bzw. 135° Azimut der Präparatachse gegen die Polarisationsrichtung zeigen sich dann blaue und gelbe Interferenztöne. Aus der Stellung zu den Hauptachsen des Gipses ergibt sich[1]) zunächst als allgemeines Resultat:

Bei *allen Präparaten und allen Metallen* ist der in der Streifenrichtung schwingende Strahl gegen den senkrecht dazu liegenden beschleunigt.

Dieses Resultat ist qualitativ in Übereinstimmung mit der Theorie solcher Gitter, wie sie von A. Schaefer und H. Stallwitz[2]) gegeben wurde, wenn man die Gitterkonstante sehr klein nimmt gegen die Wellenlänge des Lichtes.

11. Ich habe versucht, die Phasenverschiebung bei einigen Präparaten zu messen, und zwar an dichteren und dünneren Stellen. Wegen der zugleich vorhandenen Drehung der Polarisationsebene verwandte ich zur Messung das Gipsblättchen Rot I. Ordnung. Die Methode war folgende:

Zur Kompensation diente ein Soleil-Babinet-Kompensator. Die ganze Messung geschah mit dem oben erwähnten Zeissmikroskop, an welchem 5 cm über dem großen Kreuztisch noch ein zweiter drehbarer Tisch angebracht war. Fig. 2 gibt einen Überblick über die *Anordnung der Apparatur.*

Auf dem großen Kreuztisch T_1 war, mit demselben drehbar, der Kompensator C angebracht. Auf dem Tisch T_2 befand sich das Präparat. In den beiden Tubusschlitten saßen oben der Analysator, unten das Gipsblättchen. Der Polarisator war drehbar. Das Okular war mit Irisblende versehen.

Über dem Okular war ein kleines rechtwinkeliges Glasprisma angebracht, welches seitlich in der aus Fig. 3 ersichtlichen Weise mit Rot I. Ordnung beleuchtet wurde (es be-

---

1) H. Rinne, Anleitung zu kristallographisch-optischen Untersuchungen p. 107. 1912.

2) Breslauer Dissertation. 1913.

deuten N_1 und N_2 zwei Nikols, K eine $\perp$ zur Achse geschnittene Quarzplatte). Man hatte dadurch zwei gleichgefärbte Gesichtsfelder dicht nebeneinander, wovon das eine zur *Kontrolle* diente.

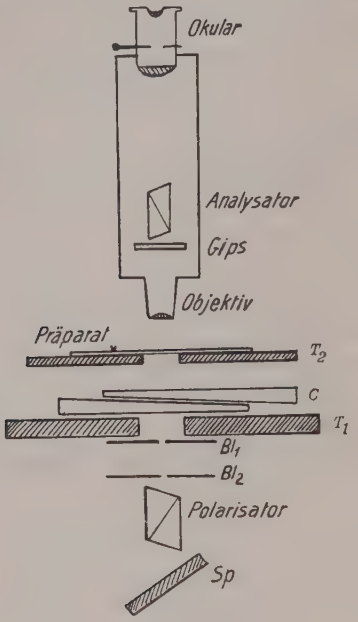

Fig. 2.

Der *Gang der Messung* war nun folgender:

Der Kompensator wurde mit Natriumlicht geeicht. Der Mittelwert aus 18 wenig differierenden Messungen ergab:

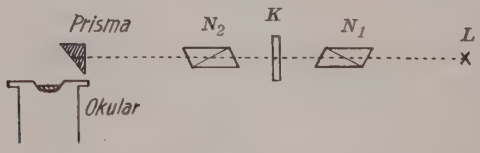

Fig. 3.

1 Trommelteil $= \lambda_{Na}/947$. Darauf wurde er auf dem großen Kreuztisch befestigt und zwischen gekreuzten Nikols auf Null eingestellt. Schob man nun das Gipsblättchen ein, so hatte man eine empfindliche Kontrolle der Nullstellung daran, daß

sich die Farbe nicht ändern durfte, wenn man den Kompensator drehte. Dieser wurde nun unter 45° zu den Nikol-Hauptebenen gestellt. Darauf wurde auf den oberen Tisch das Präparat gebracht und parallel zum Kompensator gedreht, so daß der blaue Interferenzton erschien. Eine besonders gute Stelle wurde mittels der Okularblende isoliert. Ich drehte nun die Trommel des Kompensators solange, bis die vorher blaue Stelle wieder Rot I. Ordnung zeigte, was der Vergleich mit dem durch das kleine Prisma ins Gesichtsfeld reflektierten Licht ergab. Die Schärfe der Einstellung war im allgemeinen gut, nur bei einigen sehr dichten Stellen war sie unsicher.

12. Auf diese Weise wurde die Phasenverschiebung bei Platin, Eisen, Nickel, Silber, Kupfer und Gold gemessen. Die Resultate sind in den folgenden Tabellen enthalten. Die erste Spalte jeder Gruppe enthält die Nummer des Präparates, die zweite die Phasenverschiebung in Trommelteilen des Kompensators. Da die Dicke der Schicht nicht bekannt ist, geben die Zahlen nur den Gangunterschied der beiden Strahlen. Offenbar ist die Phasenverschiebung bei Platin und Eisen am stärksten; dann kommen Nickel, Silber und Kupfer. Unsicher sind die Resultate bei Gold. Bei Nickel ist der Gangunterschied etwa $^1/_{10}\,\lambda_{Na}$.

Tabelle.

Nr.	Pt	Nr.	Ni	Nr.	Fe	Nr.	Ag	Nr.	Cu	Nr.	Au
Ia	112	I	91	Ia	107	Ia	69	Ia	42	I	40*
b	114	IIa	130	b	(183)?	b	75	b	63	II	50*
c	103	b	111	c	126	II	77	IIa	76		
IIa	115	IIIa	75°	d	126	IIIa	117*	b	64		
b	112	b	88	IIa	105	b	85	c	63		
IIIa	123	c	87	b	112	c	63	d	51		
b	103	IVa	82	III	87	IVa	88	III	65		
c	107	b	116			b	83				
d	134*	V	75°			Va	71				
e	109	VIa	79°			b	56°				
VIa	105	b	76°			c	75				
b	105					VI	73				
c	104					VII	78				
VIIa	106					VIII	72				
b	129										

* sehr unsicher
° dünne Partien

IV. Oxydation und Reduktion von Präparaten.

13. Die in diesem Abschnitt beschriebenen Versuche knüpfen an Beobachtungen von Prof. Braun[1]) an. Er fand, daß, wenn er Silberzerstäubungen chlorierte oder bromierte, die so erhaltenen Präparate ebenfalls schwache Gitterpolarisation zeigen. Man hat es dabei nach seiner Auffassung mit einem dielektrischen Gitter zu tun, welches analoge Erscheinungen wie Metallgitter, nur in schwächerem Maße, hervorrufen muß. Da man aus dem erwähnten Verhalten darauf schließen kann, daß bei der Oxydation von Metallgittern die Anordnung der Teilchen im wesentlichen erhalten bleibt, so konnte man erwarten, daß, wenn man oxydierte Präparate reduziert, die ursprüngliche starke Gitterwirkung, wenigstens zum großen Teil, wieder zutage kommt.

Zu solcher Behandlung schied leider Platin von selbst aus, obwohl gerade dieses Metall die Gitterwirkung am auffallendsten von allen untersuchten zeigt. Dagegen versprachen Eisen, Nickel und Kupfer mehr Erfolg. Besonders die beiden ersten Metalle stehen, wie schon oben erwähnt wurde, in ihren Eigenschaften nicht weit hinter Platin zurück. Sie lassen sich dabei im Sauerstoffstrom leicht in Oxyde verwandeln, wozu Temperaturen von 350° ausreichen.

14. Die *Oxydation* geschah im elektrischen Ofen bei einer Temperatur von etwa 400°. Das Heizrohr war an beiden Enden durch Tonplatten verschließbar, in welche Röhren eingekittet waren zur Zu- bzw. Ableitung eines mäßigen Sauerstoffstromes. Das Gas wurde einer Bombe entnommen, vor dem Einleiten in den Ofen durch verschiedene Bäder gewaschen und dann getrocknet. Um Verzerrungen der Glasunterlagen der Präparate durch das Erhitzen zu vermeiden, lagen dieselben im Ofen auf einer ebenen Messingplatte. Sie blieben 1—2 Stunden bei konstanter Temperatur im Oxydationsraum, während ein mäßiger Sauerstoffstrom darüber hinstrich. Dann wurde der Heizstrom ausgeschaltet, doch ließ ich den Gasstrom andauern, bis der ganze Apparat sich auf Zimmertemperatur abgekühlt hatte.

15. Die oxydierten Präparate zeigen ein ganz verändertes Aussehen, die glänzenden Metallschichten sind verschwunden.

---

1) F. Braun, Phys. Zeitschr. 5. p. 199. 1903.

An deren Stelle ist bei Eisen rostrotes Eisenoxyd (Fe_2O_3), bei Nickel sehr durchlässiges gelbliches Nickeloxyd (NiO), bei Kupfer ebenso durchsichtiges Kupferoxyd (CuO) getreten. Die Untersuchung im Mikroskop diente als Kontrolle dafür, daß alles Metall in Oxyd verwandelt war.

Dagegen ist die makroskopische Struktur der Schicht noch unverändert zu erkennen. Die Beobachtung zwischen gekreuzten Nikols ergab bei Eisen und Nickel noch Spuren von Aufhellung, und zwar an Stellen, die vor der Oxydation besonders auffallende Gitterwirkung gezeigt hatten. Diese geringe Aufhellung blieb bestehen, selbst wenn ich die Präparate weitere 2 Stunden im Sauerstoff erhitzte. Dies bestätigt die Beobachtung von Prof. Braun[1]) und steht im Einklang mit seiner Erklärungsweise.[2])

Im einfachen polarisierten Licht konnte ich an diesen Stellen Helligkeitsunterschiede beim Drehen des Präparates nicht mehr nachweisen.

16. Nun wurden die oxydierten Präparate im Wasserstoff *wieder zu Metall reduziert.* Dammer[3]) gibt als Reduktionstemperaturen an:

für Eisenoxyd 250—270°,
Nickeloxyd 270°,
Kupferoxyd 150—180°.

Wenn ich also auf 300—350° erhitzte, so war ich sicher, die Reduktionstemperatur überschritten zu haben.

Die Tonröhre des elektrischen Ofens erwies sich als nicht dicht genug. Darum wurde ein anderer Ofen hergestellt aus einem 4 cm weiten, 50 cm langen Glasrohr. In der Mitte wurde eine Strecke von 20 cm mit Asbestpapier umwickelt; darauf kam eine Lage 1 mm starken Konstantandrahtes, der mit einer ebenso dicken Schnur zusammen aufgewunden wurde. Dadurch erhielten die einzelnen Drahtwindungen gleichen festen Abstand. Das ganze wurde gut mit Wasserglaslösung getränkt; nach dem Trocknen kam darüber, an beiden Seiten 2 cm überstehend, eine dicke Lage Asbest. Die Drahtenden wurden mit Klemmen versehen. Nach Fertigstellung wurde

1) F. Braun l. c. § 13.
2) Vgl. auch H. Stallwitz, Breslauer Dissertation. 1913.
3) H. Dammer, Handbuch der anorgan. Chemie. Stuttgart 1892.

der Ofen auf schwache Rotglut erhitzt, damit die Schnur im Innern verkohlte.

Der innere Heizraum war an beiden Seiten durch nicht dichtsitzende Asbestplatten verschlossen. Durch ein Loch in der einen ragte die Kugel eines Quecksilberthermometers. Das Glasrohr selbst war an beiden Enden mit Gummistopfen verschlossen, die Zu- und Ableitungsröhren für das Gas und die Führung des Thermometers enthielten.

Den Wasserstoff lieferte ein großer Kippscher Apparat. Das Gas wurde gewaschen und durch konzentrierte Schwefelsäure und Ätznatron getrocknet.

Die Präparate brachte ich einzeln in den inneren Heizraum des Ofens. Dann wurde der Wasserstoffstrom in Gang gesetzt. Konnte man das Gas am Austrittsrohr gefahrlos entzünden, so wurde der Heizstrom eingeschaltet. Ich erhielt die Temperatur 2 Stunden konstant und ließ dann im Gas abkühlen.

17. Die *reduzierten Präparate* verhielten sich verschieden. Am unsichersten war Kupfer, das vom Wasserstoff so körnig ausgeschieden wurde, daß jede feinere Struktur zerstört war. Bei Eisen war das Resultat insofern unbefriedigend, als sich das reduzierte Metall nach dem Öffnen des Ofens zum Teil wieder oxydierte, jedenfalls langsam veränderte. Nickel dagegen erwies sich als unveränderlich. Die reduzierten Schichten haben ihren schönen Metallglanz wieder erhalten; auch die makroskopische Struktur ist wieder unverändert vorhanden. Das Resultat der Untersuchung im polarisierten Licht ist folgendes: *Auch die Gitterwirkung ist, wenigstens bei Nickel, fast ungeschwächt wieder vorhanden.* Bei Eisen ist sie zwar deutlich, aber ziemlich viel schwächer, als im ursprünglichen Zustand.

18. Der hier beschriebene Versuch bestätigt in hohem Maße die Auffassung, daß die optischen Eigenschaften von Metallzerstäubungen auf einer submikroskopischen Gitterstruktur beruhen.

Jedenfalls wird durch ihn eine andere Erklärung, welche H. Ambronn[1]) auf Grund eigener Versuche[2]) für die Braun-

1) H. Ambronn, Phys. Zeitschr. 8. p. 665. 1905.

2) H. Ambronn, l. c. und Zeitschr. f. Mikroskopie u. mikrosk. Technik 22. p. 349. 1905.

sche Beobachtung gegeben hatte, zum mindesten sehr unwahrscheinlich. Danach sollte die Erscheinung nicht durch Gitterwirkung zustande kommen, sondern dadurch, daß die einzelnen Teilchen der sonst nur im regulären Kristallsystem vorkommenden Metalle schon an sich anisotrop sind und beim Zerstäuben nur in bestimmter Weise orientiert werden.

V. Behandlung mit Flußsäure.

19. Die jetzt zu beschreibenden Versuche sind aus folgender Überlegung hervorgegangen: Liegt tatsächlich ein Metallgitter vor, so hat man auf der Glasunterlage abwechselnd Metallstreifen und von Metall freie oder doch schwächer belegte Partien. Es entsteht dann die Frage, ob es nicht möglich ist, durch Ätzung mit Flußsäure die submikroskopische Gitterstruktur auf das Glas zu übertragen, so daß ein Abdruck des Gitters auch nach dem Ablösen der Metallschicht auf der Platte zurückbleibt. Ein solcher könnte dann nach geeigneter Behandlung wieder Gitterpolarisation zeigen.

20. Der Versuch wurde zunächst in folgender Weise ausgeführt:

In einen rechteckigen Bleitrog von $7 \times 3 \times 2$ cm Größe wurden 20 ccm destillierten Wassers gegossen; dazu kommen 1—2 Tropfen käuflicher Flußsäurelösung. In dieses Bad legte ich ein gutes, frisch hergestelltes Platinpräparat mit der Metallseite nach oben.

Nach einiger Zeit konnte ich beobachten, daß das Präparat seinen Glanz verlor. *Die Metallschicht hat sich vom Glas gelöst.* Man sieht auch wohl, daß die äußersten, sehr dünnen Partien bei geringen Erschütterungen abreißen und frei in der Flüssigkeit schwimmen. Es zeigt sich dabei, daß die Metallschicht mit Vorliebe *in der Streifenrichtung reißt.* Jedenfalls ist das Präparat in diesem Zustand äußerst empfindlich. Es lag nun nahe, zunächst die dünne, sich loslösende Metallhaut weiter zu untersuchen. Deshalb wurde die Säure vorsichtig durch destilliertes Wasser und dieses durch Alkohol verdrängt. Dann erst war es möglich, die Metallschicht mit der Platte fast unversehrt aus dem Trog zu heben. Es wurde nun eine zweite Platte darauf gelegt und diese Doppelplatte, die ursprüngliche jetzt nach oben, wieder in Alkohol getaucht. Hob man nun in der Flüssigkeit langsam die obere Platte ab, so blieben

auf der unteren größere Stücke der Metallschicht liegen und konnten mit ihr aus der Flüssigkeit genommen werden. Dies alles sind höchst empfindliche Operationen, gelingen aber bei einiger Übung leicht.

21. Die *übertragenen Stücke* der Metallschicht brachte ich nach dem Verdunsten des Alkohols unter das Mikroskop. Sie zeigen ihre grobe Struktur, abgesehen von einigen Rissen, unverändert. Aber auch die *optischen Eigenschaften sind unverändert* erhalten geblieben, wie die Untersuchung im polarisierten Licht ergibt. Selbst wenn unter die dünne Metallschicht Fremdkörper geraten sind, so daß sich Falten und Rippen bilden, sind die Erscheinungen gut zu beobachten.

Ich besitze ein Präparat, bei welchem sich ein schmaler Streifen solcher empfindlichen Metallschicht so über zwei andere gelegt hat, daß sich die Gitterstäbe nahezu senkrecht schneiden. Wie zu erwarten, bekommt man hier zwischen gekreuzten Nikols Aufhellung nur in den überstehenden Enden der Streifen, während die Mitte, wo sie sich überdecken, in allen Stellungen dunkel bleibt.

Liegen dagegen die Metallschichten mit nahezu paralleler Streifenrichtung übereinander, so ist die Aufhellung, wie eine Reihe anderer Präparate zeigen, infolge nicht genau gleicher Orientierung der Gitterstäbe zwar schwächer als bei der einfachen Schicht, aber noch recht kräftig.

Ich betrachte diesen Versuch als einen Beweis dafür, daß die „Gitterwirkung" der Zerstäubungen jedenfalls nicht durch Spannungen hervorgerufen wird[1]), denn diese müßten sich ausgleichen, wenn man die sehr dünne Metallhaut vom Glas löst und auf ein anderes überträgt, wie es oben beschrieben wurde.

22. Nach dem in § 19 skizzierten Gedankengang sollte nun im folgenden geprüft werden, ob durch die Behandlung mit Flußsäure eine etwa vorhandene *Gitterstruktur auf das Glas übertragen* worden war. Das Resultat der ersten Versuche war aber ergebnislos. Die sorgfältig gereinigten Glasplatten zeigten keinerlei Besonderheiten. Vielleicht waren die sehr feinen zuerst entstehenden Rillen von der allzu schnell arbeitenden Säure weggeätzt worden.

Eine vorsichtigere Behandlung der Präparate mochte eher

1) Vgl. F. Kaempf, Ann. d. Phys. **16.** p. 308. 1905; doch auch H. Rumpelt, Ann. d. Phys. **28.** p. 629—633. 1909.

zum Ziele führen. Ich legte das Präparat nicht direkt in die Lösung, sondern mit der Schichtseite derselben zugekehrt in geringer Entfernung darüber. Es war so den schwachen Dämpfen der noch auf das Doppelte verdünnten Säure ausgesetzt. Ich beobachtete unterdessen die stark reflektierende Unterseite des Metallspiegels. Sobald sich eine Spur Trübung zeigte, nahm ich das Präparat fort und behandelte es mit Königswasser zum Lösen des Metalles, dann wurde das Glas mehrmals gewaschen und sorgfältig getrocknet. Auch diese Platten verhalten sich wie vollkommen homogene.

Dagegen erhielt ich das gewünschte Resultat, als ich die Platte *wieder mit Metall überzog.* Ich verfuhr dazu folgendermaßen:

Ein möglichst gutes Platinpräparat wurde in der oben geschilderten Weise den Dämpfen der Flußsäure ausgesetzt und durch Königswasser von Metall befreit. Darauf wurde die Platte gereinigt und an der Seite, wo sich das Platin befunden hatte, schwach versilbert. Als Versilberungsflüssigkeit diente amoniakalische Silberoxydlösung und zur Reduktion 1 proz. Formaldehydlösung. An so behandelten Platten beobachtet man folgendes: Der Silberspiegel gibt *dieselbe grobe Zeichnung* wieder, die das ursprüngliche Präparat besessen hatte; aber außerdem zeigen einige Stellen, und das betrachte ich als das wesentliche Resultat dieses Versuches, zwischen gekreuzten Nikols *deutliche Aufhellung* und sogar, wenn auch schwach, *deutliche Gitterwirkung.* Diese hat denselben Charakter, wie ihn die durch Zerstäuben hergestellten Silberpräparate aufweisen.

23. Der Versuch ist nicht ganz leicht und gelingt nicht immer auf den ersten Schlag. Oft muß man das Silber erst mehrere Male wieder ablösen, ehe man einen brauchbaren Spiegel erhält. Ich will daher noch einmal die Punkte zusammenstellen, die mir für das Gelingen wesentlich scheinen.

Vor allem das Behandeln mit den Flußsäuredämpfen muß sehr vorsichtig geschehen. Das Präparat muß ganz trocken sein, sonst scheint die sehr hygroskopische Säure mehr zu zerstören, als beabsichtigt ist. Die Trübung des Metallbelages ist deutlich und tritt spontan auf, das Präparat ist dann sofort zu entfernen. Ein Merkmal, ob man den richtigen Einwirkungsgrad der Säure abgepaßt hat, sehe ich darin, daß

beim Abwaschen des Präparates mit destilliertem Wasser sich nur wenige Metallpartien vom Glas lösen.

Der Grad der Versilberung scheint weniger wesentlich zu sein, nur muß der Spiegel noch gut durchsichtig sein. Unter Berücksichtigung dieser Angaben wird man leicht brauchbare Präparate erhalten. Man beachte aber, daß für alle diese Beobachtungen paralleles Licht günstiger ist als konvergentes.

Ich möchte hier noch erwähnen, daß es mir nicht gelang, mit Fluorwasserstoffgas brauchbare Präparate zu erhalten. Dasselbe wirkt offenbar zu grob, denn es gelingt vorzüglich, die ganze grobe Struktur der Metallschicht auf das Glas zu übertragen, aber die feineren Details kommen beim Versilbern nicht mehr zutage.

Um zu entscheiden, ob für das oben beschriebene Resultat die Behandlung mit Flußsäuredämpfen wirklich wesentlich ist oder ob schon das Platin allein einen Eindruck im Glas hinterläßt, habe ich auch von frisch hergestellten Präparaten die Metallschicht direkt weggelöst, ohne die Platte vorher mit Flußsäure zu behandeln. Nach dem Versilbern zeigen sich nur Andeutungen der Gitterwirkung, selbst die makroskopische Struktur fehlt.

VI. Zusammenstellung der Resultate.

Ich will die Resultate der Arbeit noch einmal kurz zusammenfassen.

1. Es wurden die günstigsten Bedingungen für die Herstellung der Braunschen Metallzerstäubungen aufgesucht.

2. Es wurde die Phasendifferenz der beiden Komponenten an einer Anzahl verschiedenartiger Präparate gemessen und gefunden, daß bei allen die parallel zu den Gitterstrichen schwingende Komponente gegen die andere beschleunigt ist, wie es die Gittertheorie verlangt.

3. Verschiedene Präparate wurden im Sauerstoff oxydiert und dann in Wasserstoff wieder reduziert. Es wurde gefunden, daß die Gitterwirkung, welche bei oxydierten Präparaten fast verschwunden ist, nach der Reduktion je nach dem Metall mehr oder weniger ausgesprochen wieder zum Vorschein kommt; besonders gute Präparate liefert Nickel, bei welchem die Gitterwirkung fast die ursprüngliche Stärke wieder erreicht.

4. Es wurde gezeigt, daß der Metallbeschlag sich durch

verdünnte Flußsäure vom Glas lösen läßt. Die abgelösten Partien zeigen die Gitterwirkung unverändert.

5. Durch Behandlung mit Flußsäuredämpfen läßt sich ein Abdruck des Gitters auf die Glasplatte übertragen: die Metallschicht so behandelter Präparate wurde vollständig entfernt und darauf die Glasplatte schwach versilbert. Der Silberspiegel zeigt deutliche Gitterwirkung.

6. Durch alle beschriebenen Versuche wird der Schluß von Prof. Braun bestätigt, daß die optischen Erscheinungen an Metallzerstäubungen keine andere Erklärung zulassen, als daß es sich hier um ein optisches Analogon zum Hertzschen Gitterversuch handelt.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden im Physikalischen Institut der hiesigen Universität ausgeführt; die Anregung dazu gab mir Prof. Dr. Braun.

Ich möchte ihm und Hrn. Prof. Dr. Mandelstam hier meinen wärmsten Dank aussprechen für das rege Interesse, welches sie dem Fortgang der Arbeit entgegenbrachten, und für zahlreiche wichtige Anregungen.

Zu großem Dank fühle ich mich außerdem den Herren Professoren Cohn, Weber, Schur, Wellstein, Epstein, v. Mises, Thiele verpflichtet.

Lebenslauf.

Ich, Arnold Adolf Wilhelm Ungerer, bin geboren am 24. April 1889 zu Masmünster im Oberelsaß als Sohn des evangelischen Pfarrers Edmund Ungerer und seiner Frau Elisabeth geb. Deecke. Ich besuchte einige Jahre die Volksschule zu Kurzel i. Lothr., dann die Mittelschule zu Pfalzburg i. Lothr., kam 1900 an das Protestantische Gymnasium zu Straßburg, wo ich im Herbst 1907 das Zeugnis der Reife erwarb. Von 1907 bis 1908 genügte ich meiner militärischen Dienstpflicht und erwarb nach zwei achtwöchigen Übungen im Sommer 1910 und 1912 den Grad eines Vizefeldwebels der Reserve. Ich studierte Mathematik und Naturwissenschaften an der Kaiser-Wilhelms-Universität zu Straßburg von Winter 1907 bis Sommer 1910 und von Sommer 1911 bis Sommer 1914. Das Wintersemester 1910/11 verbrachte ich an der Universität Berlin. Im November 1912 erwarb ich die Lehrbefähigung für den Unterricht an höheren Schulen in Mathematik, Physik, Chemie und Mineralogie. Von 3. Januar 1913 bis 3. Januar 1914 war ich Probekandidat an der Neuen Realschule zu Straßburg.